



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 00 420 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 G 81/00**  
C 08 G 63/91  
C 08 G 63/08  
C 08 G 63/16  
B 65 D 65/46  
// C08J 3/20, C08L  
67:04, C08J 5/00, 5/18

②1 Aktenzeichen: P 43 00 420.2  
②2 Anmeldetag: 9. 1. 93  
④3 Offenlegungstag: 14. 7. 94

DE 43 00 420 A 1

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:  
Sterzel, Hans-Josef, Dr., 6701  
Dannstadt-Schauernheim, DE

⑤4 Polylactide mit erhöhter Flexibilität

⑤7 Polylactide mit erhöhter Flexibilität, dadurch gekennzeichnet, daß man Polylactide mit aliphatischen Polyestern im Schmelzustand mischt, die Mischung granuliert, abkühlt, trocknet, durch Temperaturerhöhung kristallisiert und das kristallisierte Granulat bei Temperaturen von 5 bis 20°C unterhalb des Polylactid-Schmelzpunkts in fester Phase über 2 bis 50 Stunden unter Ausbildung eines Blockcopolymeren tempert.

DE 43 00 420 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 94 408 028/138

5/38

## Beschreibung

Poly lactide werden durch ringöffnende Polymerisation des cyclischen Lactids hergestellt. Ausgehend von L-Lactid, D-Lactid oder DL-Lactid erhält man Poly-L-Lactid, Poly-D-Lactid oder Poly-DL-Lactid. Während der Polymerisation kommt es nicht zu einer Inversion am optisch aktiven C-Atom, wodurch die Taktizität erhalten bleibt. Poly-L- und Poly-D-Lactid können unter entsprechenden Verarbeitungsbedingungen, speziell durch kurzes Halten im Temperaturbereich von 100–120°C als teilkristalline Polymere mit einer Glaserweichungstemperatur von 50–55°C und einem Kristallitschmelzpunkt um 175°C erhalten werden. Durch Zumischen von DL- oder DD-Lactid zu L-Lactid oder von DL- oder LL-Lactid zu D-Lactid werden durch die ringöffnende Polymerisation Copolymere mit erniedrigter Kristallisationsgeschwindigkeit und erniedrigtem kristallinen Anteil erhalten. Der Schmelzpunkt sinkt ab, die Glaserweichungstemperatur bleibt jedoch erhalten. Möchte man jedoch die Glaserweichungstemperatur absenken, so führt man eine Copolymerisation mit dem cyclischen Glykolid durch. Das homopolymere Polyglykolid weist eine Glaserweichungstemperatur von 20–25°C auf. Durch Copolymerisation entsprechender Anteile von Lactid und Glykolid läßt sich die Glastemperatur des Copolymeren demnach zwischen 20–25°C bis 50–55°C einstellen.

Die Glaserweichungstemperatur des Polylactids spielt eine besondere Rolle bei der Kompostierung des Polymeren bzw. bei seiner Resorption in Körpergewebe. Der Abbau des Materials erfolgt nämlich im ersten Schritt durch eine unspezifische Hydrolyse der Polyesterketten. Im zweiten Schritt wird die dabei gebildete Milchsäure durch Mikroorganismen oder enzymatisch abgebaut. Geschwindigkeitsbestimmend ist die unspezifische Esterhydrolyse. Die Geschwindigkeit der Esterhydrolyse hängt extrem stark von der Glaserweichungstemperatur des Polymeren ab. Sie erfolgt 5–10°C oberhalb der Glaserweichungstemperatur um ca. den Faktor 100 schneller als 5–10°C unterhalb der Glaserweichungstemperatur.

Damit läßt sich die Abbaugeschwindigkeit über die Festlegung der Glaserweichungstemperatur jeweils an die erforderlichen Randbedingungen anpassen. Wird eine schnelle Resorbierbarkeit im lebenden menschlichen Gewebe gefordert, so setzt man Copolymere aus Lactid und Glykolid mit Glaserweichungstemperaturen unterhalb 37°C ein; soll der Abbau dagegen langsam erfolgen, so setzt man Copolymere mit Glaserweichungstemperaturen oberhalb 37°C oder homopolymere Polylactid ein.

Poly lactide, speziell homopolymere Polylactide gewinnen zunehmend Interesse als Verpackungsmaterialien, die ohne Entwicklung naturfremder Abbaustoffe kompostierbar sind. Dabei ist es wesentlich, daß die Temperaturen in Schnellkompostierungsanlagen üblicherweise längere Zeit oberhalb 50°C betragen, wodurch eine schnelle Esterhydrolyse stattfindet. pH-Werte oberhalb 7 beschleunigen die Hydrolyse beträchtlich. So werden beispielsweise Flaschen aus Poly-L-Lactid inclusive dem 2–3 mm starken Schraubgewinde bei pH 8 bis 10 innerhalb von 2 Wochen abgebaut, bei pH 3–7 innerhalb von ca. 5 Wochen, wobei die Temperatur höher als 50°C sein muß.

Zur Herstellung der verschiedensten Formkörper oder Verpackungsmittel wie Folien, Flaschen, Tiefziehbecher oder Spritzgußartikeln werden die festen Polymeren aufgeschmolzen und die Schmelze durch Düsen in Formen gepreßt oder Filme erzeugt.

Es ist bereits bekannt (DE 42 30 097.5), daß Polylactide dann besonders gute Eigenschaften wie Festigkeit, Steifigkeit, Wärmeformbeständigkeit, Gasdichtigkeit oder Lösemittelbeständigkeit erhalten, wenn sie mehrschichtig bei einer Temperatur zwischen Glaserweichungstemperatur und Schmelztemperatur ausgehend vom amorphen Zustand verstreckt, gereckt oder gedehnt werden. Dabei wird das Material orientiert, wobei es simultan zu kristallinen Anteilen bis 80% kristallisiert. Folien, Flaschen, Tiefziehbecher und Schäume erhalten so Steifigkeiten von 3000 bis 6000 N/mm<sup>2</sup>, gemessen als Zug-E-Modul bei Raumtemperatur.

Damit zeichnen sich Polylactide durch eine hohe Festigkeit und Steifigkeit bei gleichzeitig geringer Gasdurchlässigkeit und guter Beständigkeit gegen Lösungsmittel aus. Wegen der hohen Steifigkeit können Formkörper oder Folien vorteilhaft mit geringeren Wandstärken als die entsprechenden Teile oder Folien auf der Basis von Polyolefinen hergestellt werden, womit Material gespart wird.

Es gibt jedoch Marktsegmente, in denen bewußt flexible Folien mit weichem Griff eingesetzt werden, vor allem im Hygienesektor bei Windeln und ähnlichen Artikeln. Hier sollen Folien beim Knautschen nicht knistern oder ähnliche Geräusche von sich geben. Auch bei Tragetüten, speziellen Flaschen oder Zahnpastatuben wird ein derartiges Verhalten gefordert. Aus der Literatur sind Versuche bekannt geworden, ein derartiges Verhalten zu erzeugen. So wird in dem Welt-Patent 9 001 521 die Abmischung von Polylactiden mit weicheren Polymeren wie Polyolefinen, Kautschuken oder sonstigen Schlagzähmodifiern vorgeschlagen. Dies hat jedoch den Nachteil, daß die entsprechenden Modifier nicht kompostierbar sind und so die wertvolle Kompostierbarkeit stark beeinträchtigt wird. Mit der gleichen Patentanmeldung wird auch das Zumischen von Weichmachern, vorzugsweise auf der Basis natürlicher Öle oder Fette vorgeschlagen. Damit besteht jedoch die Gefahr, daß die niedermolekularen Weichmacher aus den Polylactiden migrieren und damit zu unerwünschten schmierigen Filmen führen, die zudem noch leicht durch Mikroorganismen angegriffen werden.

Es wurde weiterhin vorgeschlagen, Polylactide mit anderen biologisch abbaubaren Polymeren, vorzugsweise aliphatischen Polyestern abzumischen. Dabei wird jedoch wegen der Unverträglichkeit der Polymeren nur eine schlechte oder überhaupt keine Anbindung der Polymeren aneinander erhalten, und man erleidet starke Einbußen bei der Schlagzähigkeit. Besonders die Herstellbarkeit von Folien ist durch die Unverträglichkeit der Polymeren stark eingeschränkt.

Als weiteren Ausweg hat man versucht, durch Copolymerisation mit langkettigen Lactonen wie  $\epsilon$ -Caprolacton lange Methylenketten in Polylactide einzuführen und damit die Glaserweichungstemperatur abzusenken sowie die Flexibilität zu erhöhen. Um merkbare Effekte zu erhalten, sind dazu erhöhte Anteile an  $\epsilon$ -Caprolacton notwendig. So sinkt die Glaserweichungstemperatur von Poly L- oder D-Lactid bei Einbau von 20 Gew.-%  $\epsilon$ -Caprolacton von 55°C auf 33°C ab, um 22°C zu erhalten sind 30 Gew.-% notwendig und um 0°C zu erhalten

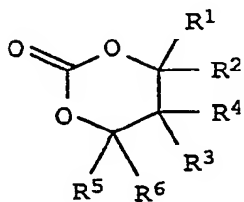
50 Gew.-%  $\epsilon$ -Caprolacton. Bei derart hohen Molanteilen an Comonomeren von weit oberhalb 10 Mol-% wird jedoch die Kristallisation des Copolymeren bereits soweit behindert, daß nur sehr langsam kristallisierende, klebrige, schwer verarbeitbare Materialien erhalten werden.

Es bestand also weiterhin die Aufgabe, flexible, weiche Polylactide zu finden, welche vor allem die aufgeführten Nachteile nicht aufweisen.

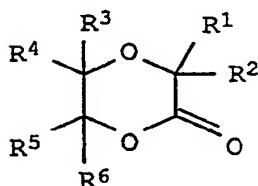
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Polylactide mit biologisch abbaubaren Polyestern im Schmelzzustand mischte die Mischung granuliert, das Granulat abkühlt, trocknet, durch Temperaturerhöhung kristallisiert und das kristallisierte Granulat sodann bei Temperaturen von 5 bis 20°C unterhalb des Polylactid-Schmelzpunkts über 2 bis 50 Stunden tempert und danach abkühlt.

Die Erfindung wird im folgenden näher beschrieben:

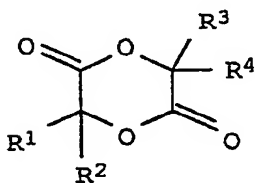
Bei den eingesetzten Polylactiden handelt es sich vorzugsweise um Poly-L-Lactid oder Poly-D-Lactid. Copolymerere Lactide sind nur in soweit von Interesse, wenn sie noch Schmelzpunkte oberhalb 150°C aufweisen, also nur bis ca. 5 Mol-% Comonomereinheiten aufweisen. Comonomere sind 1,3-Dioxan-2-one der Struktur



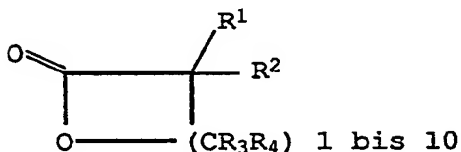
1,4-Dioxan-2-one der Struktur



weitere Lactide der Struktur



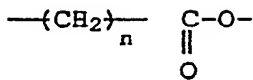
oder Lactone der Struktur



In den angeführten Strukturformeln können die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sein und Wasserstoff, eine verzweigte oder unverzweigte Alkyl-, Alkyl- oder Alkingruppe mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthalten, die gegebenenfalls durch Halogene, Hydroxygruppen, Alkoxygruppen, Formylgruppen, Acrylgruppen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino oder Cycloalkylgruppen substituiert sind.

Die homo- oder copolymeren Lactide werden nach dem Stand der Technik ringöffnend ausgehend von der Monomerschmelze bei Temperaturen von 180 bis 230°C hergestellt. Als Polymerisationskatalysatoren sind BF<sub>3</sub>-Etherat, Titanalkoholate sowie weitere Mangan-, Zink-, Zinn-, Blei-, Antimon oder Aluminiumverbindungen einsetzbar. Am häufigsten werden Zinn-II-Verbindungen als Alkoxide oder Carbonsäuresalze verwendet. Bevorzugt werden Zinn-II-octoat oder Zinn-II-ethyl-2-hexanoat in Konzentrationen von 10<sup>-6</sup> bis 10<sup>-3</sup> Mol pro Mol Monomermischung eingesetzt.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden biologisch abbaubaren Polyester weisen allgemein die Struktur



mit  $n = 2$  bis 20, bevorzugt mit  $n = 4$  bis 10 auf. Sie werden durch ringöffnende Polymerisation der entsprechenden Lactone hergestellt. Es sind auch Polyester mit verzweigten Alkylketten einsetzbar; diese weisen jedoch besonders bei Methylseitengruppen und hohen Verzweigungsgraden ungünstig hohe Glaserweichungstemperaturen auf. Besonders bevorzugt ist Poly-ε-Caprolacton, welches kommerziell verfügbar ist.

Das Mischungsverhältnis von Polylactid zu Polyester beträgt 9:1 bis 2:8, bevorzugt 8:2 bis zu 4:6, besonders bevorzugt 6:4 bis 5:5 Gewichtsteile. Das Vermischen von Polylactid und Polyester erfolgt in geeigneten Mischaggregaten, besonders geeignet sind selbstreinigende Doppelwellenextruder, welche die Mischung aufschmelzen, mischen und die Mischung als Stränge durch Düsen pressen. Die Stränge werden in einem Wasserbad abgekühlt, granuliert und in einem Luftstrom getrocknet. Die Temperatur beim Vermischen der Komponenten liegt ca. 20°C oberhalb der Schmelztemperatur des Polylactids. Bei homopolymeren Polylactiden beträgt sie 190 bis 220°C; die Verweilzeiten beim Vermischen betragen 1 bis 5 min. Das Vermischen wird vorzugsweise unter Argonabdeckung durchgeführt, um Luftfeuchtigkeit von der bei hohen Temperaturen leicht hydrolysierbaren Mischung fernzuhalten. Das Kristallisieren und das erfindungsgemäße Tempern findet zweckmäßigerweise im gleichen Apparat statt, wobei verschiedene Apparatetypen wie Schaufeltrockner, Taumeltrockner oder kontinuierlich arbeitende senkrecht angeordnete Verweilzeitrohre Verwendung finden können. Ein Anbacken von Granulat an den Apparatewänden wird dadurch vermieden, daß die Temperatur so langsam bis zur Endtemperatur gesteigert wird, daß die Klebeneigung des Granulats über den dabei ständig steigenden kristallinen Anteil stetig reduziert wird. Die Aufheizgeschwindigkeiten betragen 10 bis 30°C pro Stunde, wobei man zu Beginn höhere Heizraten auswählt als gegen Ende des Aufheizens. Das Aufheizprogramm ist abhängig von Apparateart, Apparategröße und der Art der Wärmezuführung — nur über die Wand, über getrockneten Stickstoff oder eine Kombination beider Möglichkeiten — und muß daraufhin optimiert werden. Der eigentliche Tempervorgang erfolgt bei 140°C bis 165°C bei gleichbleibender Temperatur über eine Zeitdauer von 2 bis 50 h, vorzugsweise von 4 bis 24 h, wobei eine möglichst hohe Temperatur anzustreben ist; d. h. man wählt diejenige Temperatur, bei welcher das Granulat gerade noch nicht verklebt und frei rieselfähig bleibt.

Der Tempervorgang erfolgt unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff; d. h. im Vakuum oder unter Durchleiten von trockenem Stickstoff.

Nach Beendigung des Tempervorgangs wird abgekühlt und das Granulat unter Feuchteausschluß verpackt.

Offensichtlich erfolgt während des erfindungsgemäßen Tempervorgangs eine Umesterung zwischen Polylactid und der zweiten Esterkomponente unter Bildung eines Blockcopolymeren mit langen Blocksegmenten. Eine Polymermischung wird zu einem Blockcopolymeren mit den erwünschten Eigenschaften umgesetzt. Der aliphatische Polyester läßt sich nach der erfindungsgemäßen Herstellweise mit 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran oder Toluol praktisch nicht mehr aus dem Granulat extrahieren, während er sich aus der reinen Polymermischung nahezu quantitativ extrahieren läßt. Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren lassen sich hervorragend verarbeiten, zu dünnen schmiegsamen Folien extrudieren und sind dennoch unter den Bedingungen üblicher Kompostierungsanlagen kompostierbar.

#### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Eine Granulatmischung aus 60 kg Poly-L-Lactid mit einer inhärenten Viskosität von 1,58 100 ml/g, gemessen als 0,1-%ige Lösung in Chloroform bei 25°C und 40 kg eines kommerziellen Poly-Caprolactons mit einer mittleren Molmasse um 43 000 g/Mol (Gewichtsmittel) wird in einem Zweiwellenextruder unter Argonabdeckung bei 200°C aufgeschmolzen, vermischt, die Mischung durch Düsen extrudiert und die erhaltenen Stränge durch ein Wasserbad von ca. 20°C geführt und die Stränge granuliert. Das Granulat wurde in Säcken aufgefangen. Beim Stehen unter Raumtemperatur (ca. 25°C) wurde das Granulat unter Kristallisation langsam opak. Das Granulat wurde in einen heizbaren Taumelmischer überführt, wobei das geringfügig verklebte Granulat wieder auseinanderfiel. Der Taumelmischer wurde mit trockener Luft gespült und innerhalb von 3 h auf 110°C aufgeheizt, wobei das Granulat getrocknet wurde und weiter kristallisierte.

Eine Teilmenge des derart behandelten Granulats wurde dem Taumelmischer entnommen und in einem Trockenschrank bei 120°C bei einem Druck kleiner als 10 mbar weiter getrocknet. Das getrocknete Material wurde einem Extruder zugeführt, um eine Breitschlitzzfolie von 30 cm Breite und 50 µm Dicke zu extrudieren. Die Schmelztemperatur betrug 200°C, die Folie wurde auf eine auf 20°C gekühlte Walze extrudiert. Aufgrund von Abrissen war es unmöglich, längere Stücke der Folie zu erhalten. Folienstücke wurden durch Tempern bei 60°C über eine Zeit von 2 min kristallisiert.

Im Vergleich zu den Einzelkomponenten wurden die folgenden Eigenschaften gemessen:

Eigenschaft		Poly-L-Lactid	Poly-ε-Caprolacton	Mischung 60:40
Schmelztemperatur	°C	175	60	175 u. 60
Glaserweichungstemperatur	°C	55	60	55 u. -60
Zug-E-Modul	N/mm <sup>2</sup>	2400	400	1.400
Reißdehnung	%	20	900	5

Bei der Mischung lagen entsprechend den Ausgangspolymeren getrennte Schmelz- und Glaserweichungstemperaturen vor, gemessen nach DSC, Aufheizrate 20°C/min.

Mittels 1,4-Dioxan ließ sich bei Raumtemperatur der gesamte Polyε-Caprolactonanteil aus der Mischung extrahieren.

#### Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Der Tempervorgang aus Beispiel 1 wurde fortgesetzt. Ab 110°C Granulattemperatur wurde die zum Trocknen eingesetzte Luft durch trockenen Stickstoff ersetzt. Die Temperatur wurde weiter gesteigert, wobei darauf geachtet wurde, daß die Wandtemperatur zu keinem Zeitpunkt 167°C übersteigt. Die Wandtemperatur wurde innerhalb von 4 h von 110°C auf 167°C erhöht und danach 20 h bei 167°C gehalten. Die Granulattemperatur erreichte, nachdem die Wandtemperatur 167°C erreicht hatte, nach ca. 5 Stunden 163°C und änderte sich nicht mehr signifikant bis zum Versuchsende.

Der Taumelmischer wurde unter weiterem Durchleiten von trockenem Stickstoff abgekühlt und das enthaltene erfindungsgemäße Material wie in Beispiel 1 zu Folien verarbeitet. Das Material ließ sich einwandfrei zu hochelastischen, flexiblen Folien mit weichem Griff extrudieren, wobei nach der Kühlwalze eine Temperung bei 60°C über 2 Minuten durchgeführt wurde, um die Folie ohne zu kleben aufwickeln zu können. Nur ca. 2% des eingesetzten Poly-ε-Caprolactons ließen sich mittels 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur extrahieren.

Eigenschaft		erfindungsgemäßes Material
Schmelztemperatur	°C	172°C
Glaserweichungstemperatur	°C	50 u. -45°C
Zug-E-Modul	N/mm <sup>2</sup>	1200
Reißdehnung	%	300

#### Patentansprüche

1. Polylactide mit erhöhter Flexibilität, dadurch gekennzeichnet, daß man Polylactide mit aliphatischen Polyestern im Schmelzzustand mischt, die Mischung granuliert, abkühlt, trocknet, durch Temperaturerhöhung kristallisiert und das kristallisierte Granulat bei Temperaturen von 5 bis 20°C unterhalb des Polylactid-Schmelzpunkts in fester Phase über 2 bis 50 Stunden unter Ausbildung eines Blockcopolymeren temperiert.
2. Polylactide mit erhöhter Flexibilität nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Ausgangspolymeren Polylactid : Polyester 9 : 1 bis 2 : 8, vorzugsweise 8 : 2 bis 4 : 6 und besonders bevorzugt 6 : 4 bis 5 : 5 beträgt.
3. Polylactide mit erhöhter Flexibilität nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polylactidkomponente homopolymeres L- oder D-Polylactid eingesetzt wird.
4. Polylactide mit erhöhter Flexibilität nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polylactidkomponente Copolymere des L- oder D-Lactids mit maximal 5 Mol-% 1,3-Dioxan-2-onen, 1,4-Dioxan-2-onen, Lactonen und/oder weiterer Lactide eingesetzt werden.
5. Polylactide mit erhöhter Flexibilität nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyesterkomponente die Struktur  $-(CH_2)_n-COO$  mit  $n = 2$  bis 20 aufweist.
6. Polylactide mit erhöhter Flexibilität nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyesterkomponente Poly-ε-Caprolacton eingesetzt wird.

- Leerseite -